

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 573 762 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 93106679.9

51 Int. Cl.⁵: **C09B 11/24**, C08K 5/00,
D06P 3/76, C09D 11/00,
B41M 5/38

22 Anmeldetag: 24.04.93

30 Priorität: 11.05.92 DE 4215391
11.05.92 DE 4215394

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.12.93 Patentblatt 93/50

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

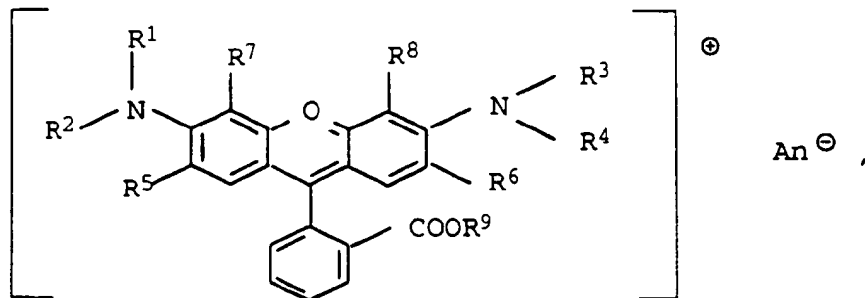
71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Hahn, Erwin, Dr.**
Am Buechsenackerhang 31

W-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: **Kraeh, Claudia, Dr.**
Ruchheimer Strasse 1
D-67112 Mutterstadt(DE)
Erfinder: **Mayer, Udo, Dr.**
Max-Slevogt-Strasse 27
W-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Albert, Bernhard, Dr.**
Rietburgstrasse 13
W-6701 Maxdorf(DE)
Erfinder: **Denziger, Walter**
Wormser Landstrasse 65
W-6720 Speyer(DE)

54 Rhodaminderivate.

57 Rhodaminderivate der Formel



in der

R¹, R², R³ und R⁴

Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder jeweils R² und R⁵ oder R⁴ und R⁶ zusammen 1,3-Propylen, das substituiert sein kann,

R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸
R⁹

Wasserstoff oder Methyl,
Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder einen Rest der Formel (C₂H₄O-)_nH, in der n für 2 oder 3 steht, und

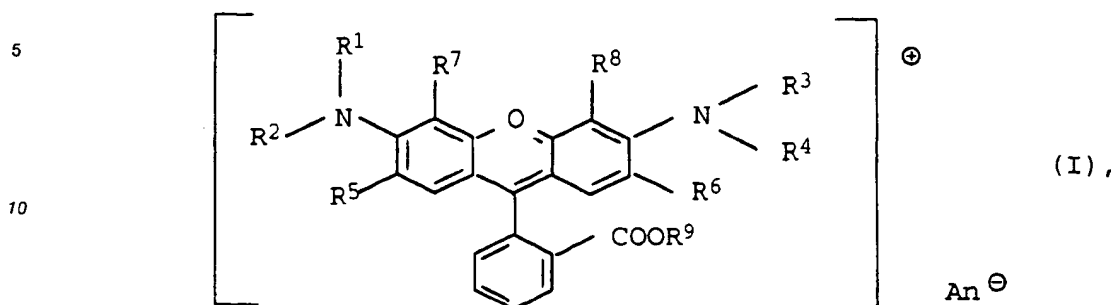
An[⊖]

das Äquivalent eines Anions, das sich von einem Polymerisat oder Polykondensat ableitet, das jeweils saure Gruppen enthält, bedeuten,

EP 0 573 762 A2

neue cyclische Rhodaminfarbstoffe sowie die Verwendung der neuen Rhodaminderivate und cyclischen Rhodaminfarbstoffe zum Färben von Polyacrylnitrilfasern, zur Einarbeitung in Polymere oder zur Herstellung von Tinten.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Rhodaminderivate der Formel I



in der

R¹, R², R³ und R⁴

gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder jeweils R² und R⁵ oder R⁴ und R⁶ zusammen 1,3-Propylen, das ein- bis dreifach durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸

gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Methyl,

R⁹

Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder einen Rest der Formel (C₂H₄O-)_nH, in der n für 2 oder 3 steht, und

An[⊖]

das Äquivalent eines Anions, das sich von einem Polymerisat oder Polykondensat ableitet, das jeweils saure Gruppen enthält, bedeuten,

neue cyclische Rhodaminfarbstoffe sowie die Verwendung der neuen Rhodaminderivate und cyclischen Rhodaminfarbstoffe zum Färben von Polyacrylnitrilfasern, zur Einarbeitung in Polymeren oder zur Herstellung von Tinten.

Rhodaminfarbstoffe sind an sich bekannt und gehören zur Klasse der Xanthenfarbstoffe. Beispielhaft seien C.I. Basic Red 1 (45 160), C.I. Basic Violet 10 (45 170) oder C.I. Basic Violet 11 (45 175) genannt.

Die bekannten Rhodaminfarbstoffe zeichnen sich durch eine brillante Eigenfarbe aus. Drucke oder Färbungen mit diesen Rhodaminfarbstoffen weisen jedoch in der Regel eine sehr geringe Lichtechtheit auf und verlieren ihre Brillanz durch Abtrübung oder durch Verminderung der Fluoreszenz.

Die EP-A-463 260 beschreibt organische Pigmente, die eine thermoplastische Polymermatrix auf Polyamidbasis, die praktisch neutral ist, und einen Fluoreszenzfarbstoff, der auch aus der Reihe der Rhodamine stammen kann, aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, neue Rhodaminderivate bereitzustellen, die die Nachteile der bekannten Rhodaminfarbstoffe nicht mehr oder nur noch in geringem Maß aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs erwähnten Rhodaminderivate der Formel I gefunden.

Alle in der obengenannten Formel I auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Wenn in der obengenannten Formel I substituierte Alkylgruppen auftreten, so können als Substituenten z. B. Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Cyano oder Phenyl in Betracht kommen.

Reste R¹, R², R³, R⁴ und R⁹ sind z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2- oder 4-Hydroxybutyl, 2-Methoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2-Ethoxyethyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyanopropyl, 2- oder 4-Cyanobutyl, Benzyl oder 1- oder 2-Phenylethyl.

Reste R⁹ sind weiterhin z. B. 5-Hydroxy-3-oxapentyl oder 8-Hydroxy-3,6-dioxaoctyl.

Die Reste R² und R⁵ oder R⁴ und R⁶ können jeweils zusammen auch 1,3-Propylen bedeuten, das ein- bis dreifach durch C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, substituiert sein kann. In diesem Falle können z. B. folgende Reste in Betracht kommen: -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)- oder -C(CH₃)₂-CH₂-CH(CH₃)-, wobei der letztgenannte Rest vorzugsweise so eingebaut ist, daß das tertiäre Kohlenstoffatom dem Stickstoffatom benachbart ist.

An[⊖] ist das Äquivalent eines Anions, das sich von einem Polymerisat oder Polykondensat ableitet, das jeweils saure Gruppen enthält.

Unter sauren Gruppen in erfindungsgemäßem Sinn ist insbesondere die Carboxylat- oder Hydroxysulfonatgruppe zu verstehen.

Anionische Polymerisate können entweder Homopolymerisate oder Copolymerisate sein.

Geeignete Monomere, die saure Gruppen aufweisen und die den anionischen Polymerisaten zugrundeliegen sind z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, die Halbestere aus Maleinsäure oder Fumarsäure mit niederen Alkoholen, insbesondere C₁-C₄-Alkanolen, N-(1-Hydroxysulfonyl-2-methylprop-2-yl)acrylamid, N-(1-Hydroxysulfonyl-2-methylprop-2-yl)methacrylamid oder 3-Hydroxysulfonyl-2-methylprop-1-en.

Geeignete Comonomere sind z. B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Hydroxymethylacrylamid, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, Vinylacetat, N-Vinylformamid, Maleinsäureanhydrid oder Methylvinylether.

Die Homo- oder Copolymerisate weisen in der Regel ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 300 000, vorzugsweise 1 000 bis 100 000, auf.

Wenn An^o sind von einem Copolymerisat ableitet, so weist dies im allgemeinen einen Anteil von 20 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-%, an Monomeren mit sauren Gruppen und einem Anteil von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, an Comonomeren, jeweils bezogen auf das Gewicht des Polymerisats, auf.

Geeignete Polykondensate, die saure Gruppen aufweisen, sind beispielsweise Polykondensate auf Basis von Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäuren, Formaldehyd und Naphthalin- und Methylnaphthalinsulfonsäuren oder Formaldehyd und Phenolsulfonsäuren. Das Molverhältnis Formaldehyd: Aromat liegt dabei in der Regel bei 1 : 2 bis 2 : 1.

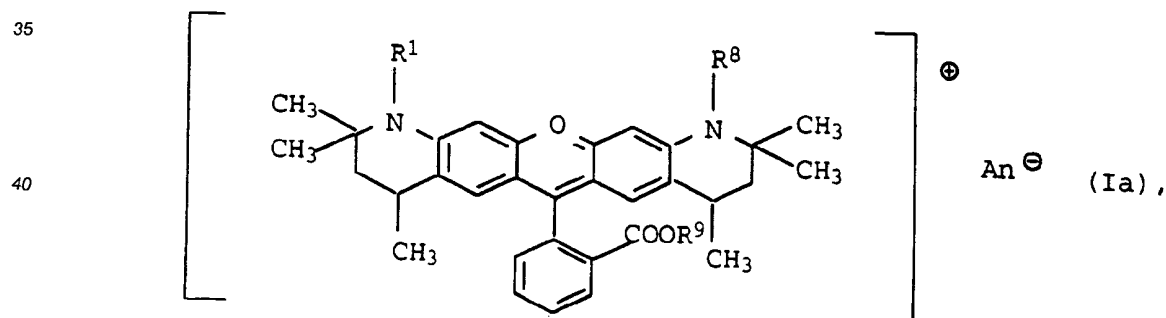
Die Polykondensate weisen in der Regel ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 300 000, vorzugsweise 800 bis 70 000, auf.

In Abhängigkeit vom Molekulargewicht weisen die Anionen auf Polymerisat- oder Polykondensatbasis in der Regel 10 bis 2 000 saure Gruppen im Molekül auf. Dabei stellt in der Regel das Rhodaminkation nicht das einzige Gegenion dar. Vielmehr können als weitere Gegenionen z. B. noch Protonen oder Natrium- oder Kaliumionen zugegen sein, wobei Protonen hervorzuheben sind.

Im allgemeinen weisen ca. 0,1 bis 80 % der sauren Gruppen im Anion auf Polymerisat- oder Polykondensatbasis das Rhodaminkation als Gegenion auf.

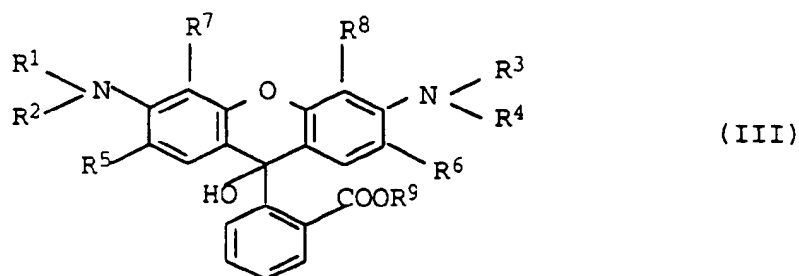
Bevorzugt sind Rhodaminderivate der Formel I, in der R¹, R², R³, R⁴ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

Weiterhin bevorzugt sind Rhodaminderivate der Formel Ia



in der R¹, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, dabei insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeuten und An^o die obengenannte Bedeutung besitzt.

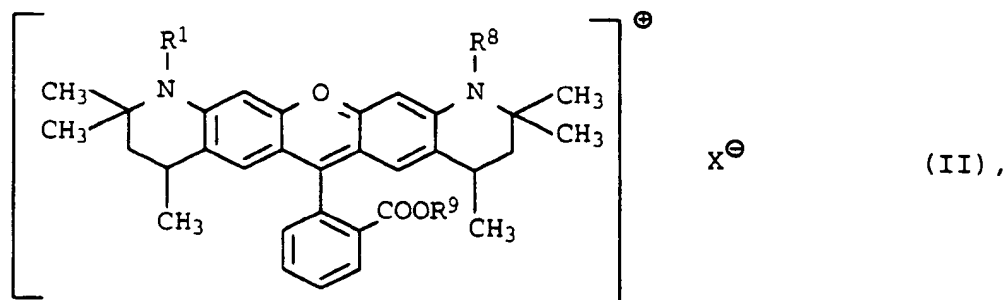
Die neuen Rhodaminderivate der Formel I werden vorteilhaft erhalten, wenn man die neutrale Farbstoffbase, die in der Lactonform oder in einer chinoiden Form vorliegen kann oder die der Formel III



gehört, in der R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Wasser, niedere Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Isopropanol, oder Gemische dieser Lösungsmittel, löst und mit saure Gruppen aufweisendem Polymerisat oder Polykondensat versetzt. Dabei ist es vorteilhaft, einen Überschuß an Polymerisat oder Polykondensat zu verwenden. Bezogen auf 1 mol Rhodaminfarbstoff wendet man in der Regel 1 bis 500, vorzugsweise 4 bis 300 Moläquivalent, Polymerisat oder Polykondensat an. Nach einer Nachrührphase von 0,25 bis 24 Stunden bei einer Temperatur von 10 bis 50 °C sind die neuen Rhodaminderivate der Formel I gebildet und können in dieser Form oder gegebenenfalls nach Entfernen des Lösungsmittels ihrer Anwendung zugeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Rhodaminderivate eignen sich in vorteilhafter Weise zum Färben von Polyacrylnitrilfasern, zur Einarbeitung in Polymeren oder zur Herstellung von Tinten. Weiterhin können sie bei der Herstellung von Tonern für die Elektrophotographie oder bei der Herstellung von Fluoreszenzpigmenten zur Anwendung kommen.

Sie zeichnen sich durch eine verbesserte Lichtechtheit gegenüber herkömmlichen Rhodaminen aus. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin neue Rhodaminfarbstoffe der Formel II



in der

R¹, R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl und

X[⊖] das Äquivalent eines Anions bedeuten,

sowie deren Verwendung zum Färben von Polyacrylnitrilfasern, zur Einarbeitung in Polymeren oder zur Herstellung von Tinten.

Aus der US-Patentanmeldung Serial No. 566 924 (29.12.83) sind Farbstoffe mit ähnlicher Struktur bekannt, wobei jedoch die Kohlenstoffatome der beiden äußeren stickstoffhaltigen Ringe keine weiteren Substituenten tragen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es weiterhin, neue Rhodaminfarbstoffe bereitzustellen, die sich durch vorteilhafte Gebrauchseigenschaften, insbesondere eine hohe Lichtechtheit auszeichnen.

Demgemäß wurden die oben näher bezeichneten Rhodaminfarbstoffe der Formel II gefunden.

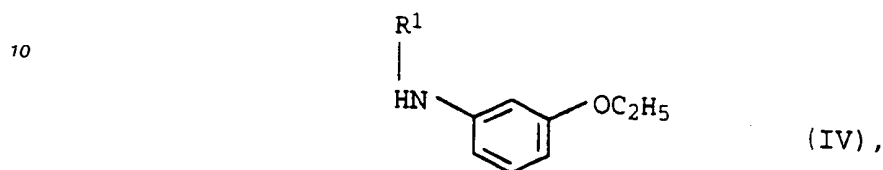
Für die Reste R¹, R⁸ und R⁹ sei auf die oben gemachten beispielhaften Aufzählungen verwiesen.

Geeignete Anionen, von denen sich X[⊖] als Äquivalent eines Anions ableitet, sind anorganische oder organische Anionen, z.B. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Sulfat, Tetrafluorborat, Formiat, Acetat, Propionat, Mono-, Di- oder Trichloracetat, Lactat, Methoxyacetat, Citrat, Succinat, Methylsulfonat, Benzolsulfonat oder 2- oder 4-Methylbenzolsulfonat.

Bevorzugt sind Rhodaminfarbstoffe der Formel II, in der R¹, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Rhodaminfarbstoffe der Formel I, in der R¹ und R⁸ jeweils Wasserstoff und R⁹ C₁-C₄-Alkyl, dabei insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeuten.

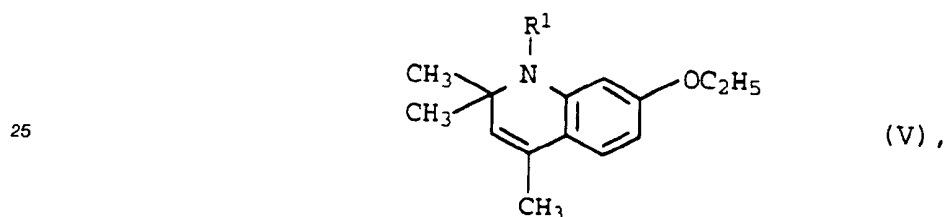
Die erfindungsgemäßen Rhodaminfarbstoffe der Formel II können auf an sich bekanntem Wege hergestellt werden. Beispielsweise kann ein Anilinderivat der Formel IV



15

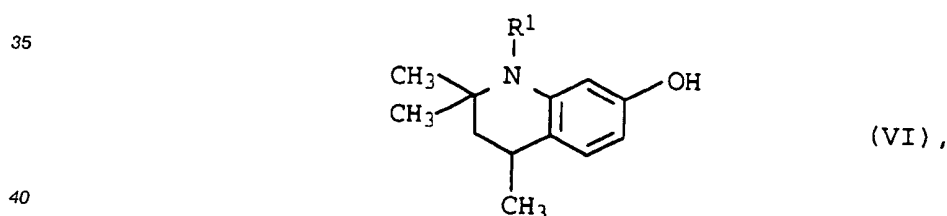
in der R¹ die obengenannte Bedeutung besitzt, durch Umsetzung mit Aceton in ein Dihydrochinolin der Formel V

20



30 in der R¹ die obengenannte Bedeutung besitzt, übergeführt werden, aus dem nach Hydrierung und Behandlung mit Bromwasserstoff in Eisessig das Hydroxytetrahydrochinolin der Formel VI

35



45 in der R¹ die obengenannte Bedeutung besitzt, erhalten wird. Durch Umsetzung des Hydroxytetrahydrochinolins IV beispielsweise mit Phthalsäureanhydrid gelangt man dann zu den Rhodaminfarbstoffen der Formel II.

Diese Herstellmethode ist beispielsweise aus J. Org. Chem., Band 30, Seiten 1832 bis 1837, 1965, der SU-A-548 603 und der obengenannten US-Patentanmeldung bekannt.

Die neuen Rhodaminfarbstoffe der Formel II sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung der eingangs näher bezeichneten Rhodaminderivate. Außerdem eignen sie sich zum Färben von Polyacrylnitrilfasern, zur Einarbeitung in Polymeren oder zur Herstellung von Tinten. Weiterhin können sie als Laserfarbstoffe oder bei der Herstellung von Tonern für die Elektrophotographie zur Anwendung kommen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

A) Allgemeine Herstell- und Meßvorschrift

55 Eine Lösung von 1,0 g neutraler Farbstoffbase in 300 ml Wasser wird mit 50,0 g eines anionischen Polymerisats oder Polykondensats versetzt und 12 Stunden bei 20 °C gerührt.

Das resultierende Reaktionsgemisch wird mit einer Drahttrake auf einen Glaträger aufgetragen. Es wird dann in einem Spektrometer die Absorption gemessen, wobei die Dicke des Films so gewählt wird, daß im Absorptionsmaximum der Filme eine Transmission von 10 bis 25 % erhalten wird.

EP 0 573 762 A2

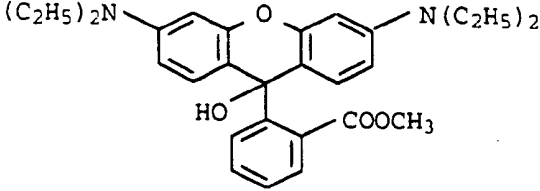
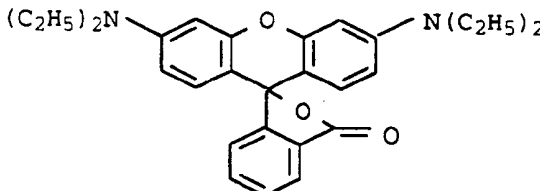
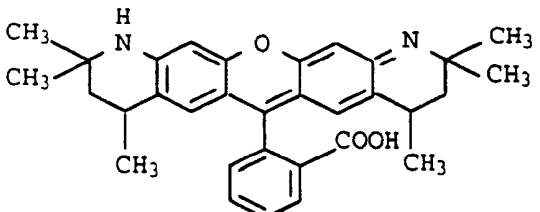
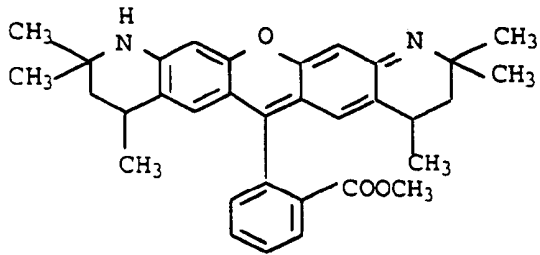
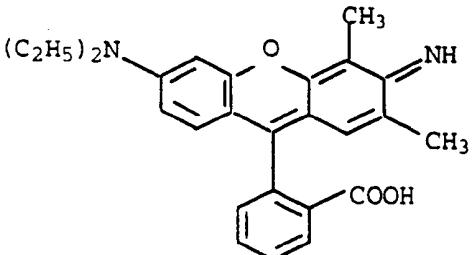
Diese Schichten werden in einem Sun-Tester der Fa. Hanau mit einer 1500 Watt-Xenonlampe belichtet. Nach bestimmter Zeitabständen wird die Zunahme der Transmission spektrometrisch erfaßt.

Innerhalb eines nicht zu großen Intervalls der Transmissionszunahme (z. B. von ca. 15 % auf ca. 40 %) wird die Steigung der Ausgleichsgerade durch die Meßpunkte bestimmt, der erhaltene Zahlenwert ist das Maß für die Lichtechtheit.

Der in Tabelle 3 angegebene Zahlenwert hat die Dimension: Transmissionszunahme in Prozent je Stunde Belichtungsdauer.

Folgende neutrale Farbstoffbasen wurden verwendet.

Tabelle 1

5	Verbindung Nr.	
10	1	
15	2	
25	3	
35	4	
45	5	
50		

Folgende Polymerisate/Polykondensate wurden verwendet.

Tabelle 2

Nr.	Polymerisat/Polykondensat	Mittleres Molekulargewicht
1	Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat	
2	Polyacrylsäure	4.000
3	Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymerisat	3.000
4	Polyacrylsäure	20.000
5	Polyacrylsäure	100.000
6	Polyacrylsäure	250.000
7	Copolymerisat aus Maleinsäure und 3-Hydroxypropylacrylat	1.200
8	Copolymerisat aus Acrylsäure und 3-Hydroxysulfonyl-2-methylprop-1-en	
9	Copolymerisat aus Acrylsäure und N-(1-Hydroxysulfonyl-2-methylprop-2-yl)acrylamid	
10	Polyacrylsäure, schwach vernetzt	
11	Copolymerisat aus Maleinsäure und Vinylmethylether	
12	Rohnaphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat	

In der folgenden Tabelle 3 sind die nach der obengenannten Methode gemessenen Lichtechtheitswerte der neuen Rhodaminderivate aufgeführt.

Tabelle 3

Bsp.-Nr.	Zugrundeliegende Farbstoffbase (Tab. 1)	Polymerisat/ Polykondensat (Tab. 2)	Lichtechtheit
1	1	1	0,57
2	1	2	0,94
3	1	3	1,25
4	1	4	2,69
5	1	5	1,56
6	1	6	1,41
7	1	7	2,42
8	1	8	0,93
9	1	9	1,04
10	1	10	1,25
11	1	11	1,44
12	2	8	1,20
13	5	2	1,33
14	3	2	0,32
15	4	2	0,20

In Tabelle 4 sind zum Vergleich die Lichtechtheitswerte von Rhodaminfarbstoffen mit üblichen Gegenionen oder der entsprechenden neutralen Farbstoffbase aufgeführt.

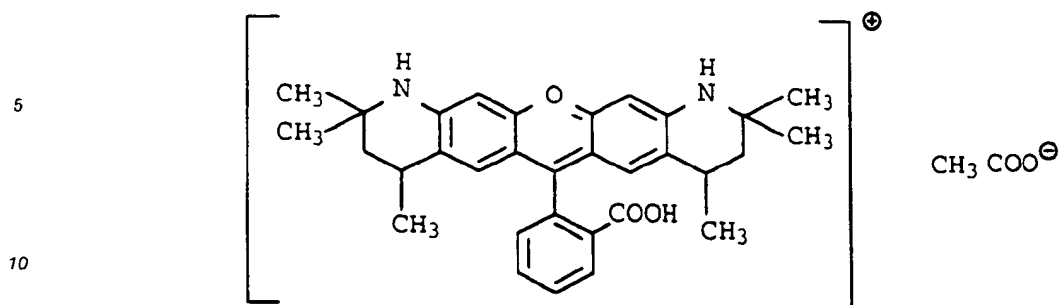
Tabelle 4

Bsp.-Nr.	Zugrundeliegende Farbstoffbase (Tab. 1)	Anion	Lichtechtheit
16	1	ZnCl ₃ [°]	46,96
17	2	Cl [°]	96,01
18	3	CH ₃ COO [°]	33,82
19	4	CH ₃ OSO ₃ [°]	12,00
20	5	-	21,80

B) Herstellung der cyclischen Rhodaminfarbstoffe

Beispiel 21

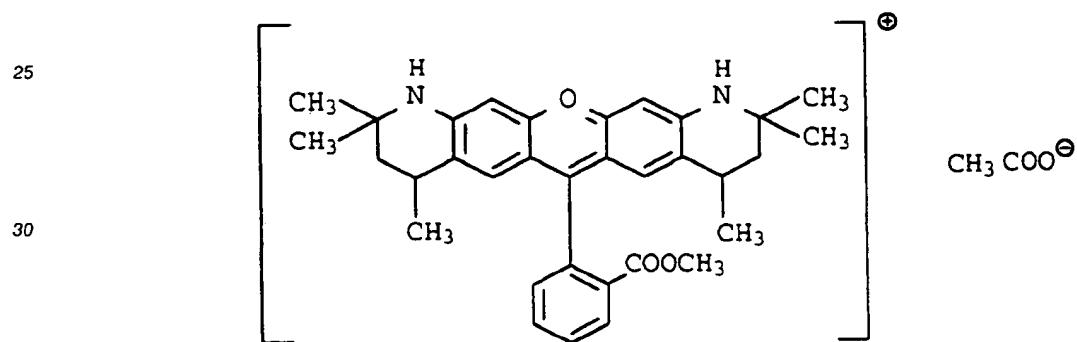
28 g 2,2,4-Trimethyl-7-hydroxytetrahydrochinolin und 17 g Phthalsäureanhydrid wurden mit 8,5 g Zinkchlorid vermischt. Die Mischung wurde auf 165°C erhitzt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das beim Abkühlen erstarrende Reaktionsgemisch wurde pulverisiert und in 100 ml Wasser eingetragen. Nachdem man mit Natronlauge einen pH-Wert von 8 bis 9 eingestellt hatte, wurde der kristalline Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Um Restmengen an Zink zu entfernen, wurde das Filtergut in 15 ml 25 gew.-%ige wäßrige Ammoniaklösung eingetragen. Man rührte 1 Stunde bei Raumtemperatur, saugte das kristalline Produkt ab und wusch es mit Wasser nach. Nach dem Trocknen bei 60°C wurden 25 g Farbbase erhalten, die in Wasser eingetragen und mit Essigsäure versetzt wurden. Nach dem Absaugen und Trocknen erhielt man den Farbstoff der Formel



15 Beispiel 22

25 g Farbstoff aus Beispiel 1 wurden zusammen mit 4 g Magnesiumoxid in 100 ml γ -Butyrolacton eingetragen. Das Gemisch wurde mit 13 g Dimethylsulfat versetzt und zunächst auf 100 °C erwärmt. Nach 5 Stunden wurde die Temperatur auf 130 °C erhöht und noch 3 Stunden bei diesem Wert gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch in 500 ml Wasser aufgenommen. Der kristalline Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 60 °C wurden 28 g Farbstoff der Formel

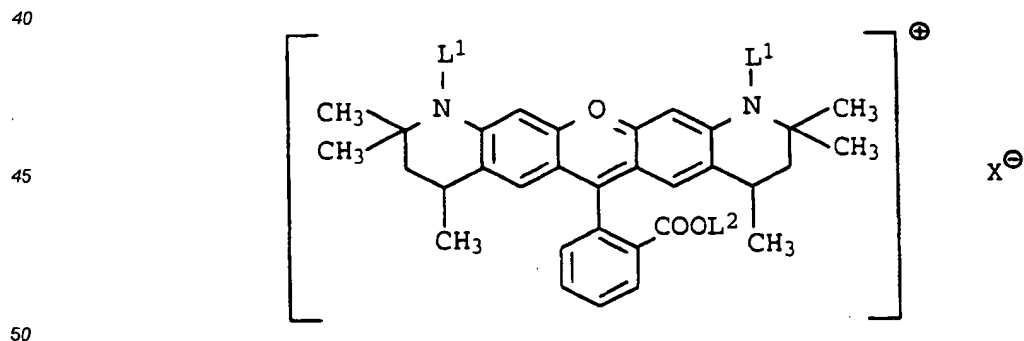
20



35

erhalten.

Analog Beispiel 21 und 22 können folgende Farbstoffe der Formel

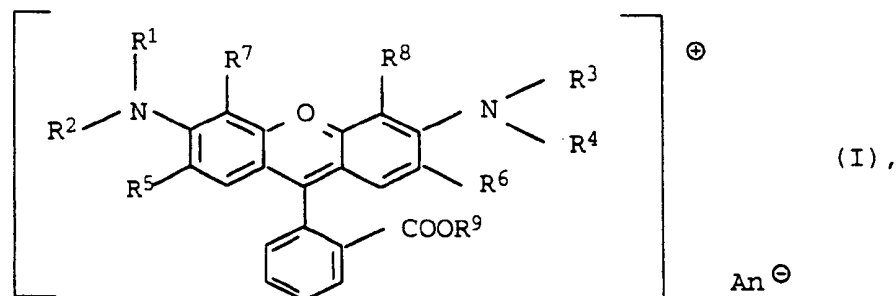


erhalten werden. Der Austausch des Anions ist nach den üblichen Verfahren möglich.

Beispiel Nr.	L ¹	L ²	X [⊖]
3	H	CH ₃	Cl [⊖]
4	H	CH ₃	BF ₄ [⊖]
5	H	C ₂ H ₅	Cl [⊖]
6	CH ₃	H	Cl [⊖]
7	CH ₃	CH ₃	CH ₃ OSO ₃ [⊖]
8	C ₂ H ₅	H	Cl [⊖]
9	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl [⊖]

Patentansprüche

1. Rhodaminderivate der Formel I



in der

R¹, R², R³ und R⁴

gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder jeweils R² und R⁵ oder R⁴ und R⁶ zusammen 1,3-Propylen, das ein- bis dreifach durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸

gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Methyl,

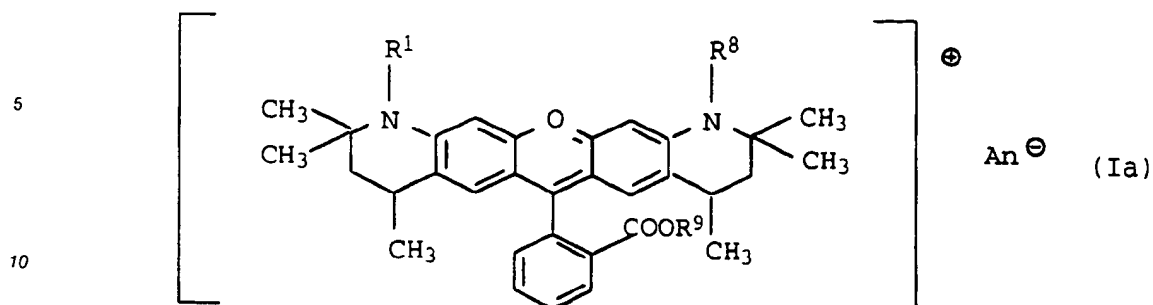
R⁹

Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder einen Rest der Formel (C₂H₄O)_nH, in der n für 2 oder 3 steht, und

An[⊖]

das Äquivalent eines Anions, das sich von einem Polymerisat oder Polykondensat ableitet, das jeweils saure Gruppen enthält, bedeuten.

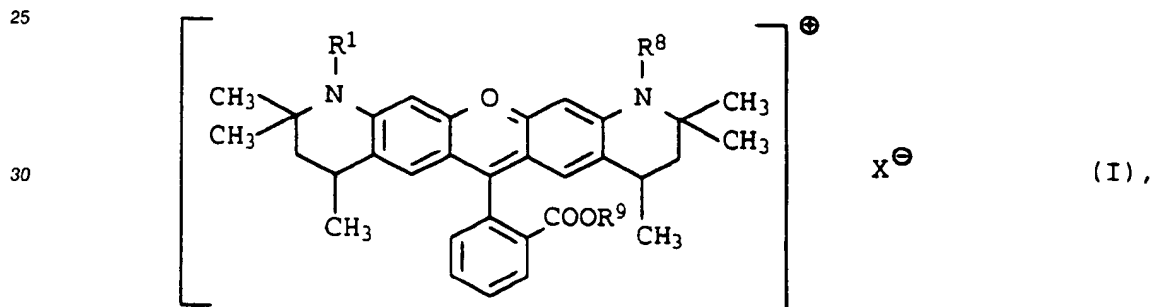
- Rhodaminderivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Gruppen im Anion Carboxylat- oder Hydroxysulfonatgruppen sind.
- Rhodaminderivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mittlere Molekulargewicht des Anions, das sich von einem Polymerisat oder Polykondensat ableitet, 500 bis 300 000 beträgt.
- Rhodaminderivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß An[⊖] das Äquivalent eines Anions bedeutet, das sich von einem Homo- oder Copolymerisat ableitet.
- Rhodaminderivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹, R², R³, R⁴ und R⁹ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.
- Rhodaminderivate nach Anspruch 1, die der Formel Ia



15 gehorchen, in der
 R¹, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten und An[⊖] die in
 Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzt.

20 7. Verwendung der Rhodaminderivate gemäß Anspruch 1 zum Färben von Polyacrylnitrilfasern, zur
 Einarbeitung in Polymeren oder zur Herstellung von Tinten.

8. Rhodaminfarbstoffe der Formel II



35 in der
 R¹ R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff
 oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl und
 40 X[⊖] das Äquivalent eines Anions bedeuten.

9. Rhodaminfarbstoffe nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß R¹, R⁸ und R⁹ unabhängig
 voneinander jeweils Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

45 10. Verwendung der Rhodaminfarbstoffe der Formel II gemäß Anspruch 8 zum Färben von Polyacrylnitrilfa-
 sern, zur Einarbeitung in Polymeren oder zur Herstellung von Tinten.

50

55

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 573 762 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(21) Anmeldenummer: **93106679.9**

(51) Int. Cl.⁵: **C09B 11/24**, C08K 5/00,
D06P 3/76, C09D 11/00,
B41M 5/38, C09B 69/06,
C09D 11/16

(22) Anmeldetag: **24.04.93**

(30) Priorität: **11.05.92 DE 4215391**
11.05.92 DE 4215394

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.12.93 Patentblatt 93/50

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

(68) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **09.03.94 Patentblatt 94/10**

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Hahn, Erwin, Dr.**
Am Buechsenackerhang 31
W-6900 Heidelberg(DE)

Erfinder: **Kraeh, Claudia, Dr.**
Ruchheimer Strasse 1
D-67112 Mutterstadt(DE)

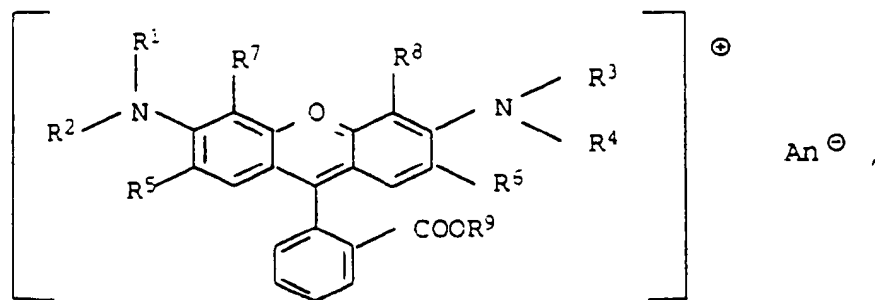
Erfinder: **Mayer, Udo, Dr.**
Max-Slevogt-Strasse 27
W-6710 Frankenthal(DE)

Erfinder: **Albert, Bernhard, Dr.**
Rietburgstrasse 13
W-6701 Maxdorf(DE)

Erfinder: **Denziger, Walter**
Wormser Landstrasse 65
W-6720 Speyer(DE)

(54) **Rhodaminderivate.**

(57) Rhodaminderivate der Formel



in der

R¹, R², R³ und R⁴

Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder jeweils R² und R⁵ oder R⁴ und R⁶ zusammen 1,3-Propylen, das substituiert sein kann,

R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸

Wasserstoff oder Methyl,

Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder einen Rest der Formel (C₂H₄O-)_nH, in der n für 2 oder 3 steht, und

An^o

das Äquivalent eines Anions, das sich von einem Polymerisat oder Polykondensat ableitet, das jeweils saure Gruppen enthält, bedeuten.

EP 0 573 762 A3

neue cyclische Rhodaminfarbstoffe sowie die Verwendung der neuen Rhodaminderivate und cyclischen Rhodaminfarbstoffe zum Färben von Polyacrylnitrilfasern, zur Einarbeitung in Polymere oder zur Herstellung von Tinten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 10 6679

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	EP-A-0 327 763 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) * Seite 2, Zeile 48 * * Seite 4 * * Seite 7, Nr. 10 * ---	1-4,7	C09B11/24 C08K5/00 D06P3/76 C09D11/00 B41M5/38 C09B69/06 C09D11/16
X	GB-A-748 670 (COMPAGNIE FRANCAISE DES MATIERES COLORANTES) * Seite 1, Spalte 2, Zeile 52 - Zeile 75; Beispiele * ---	1-4,7	
A	EP-A-0 285 179 (PB DIAGNOSTIC SYSTEMS, INC.) * Ansprüche 1,2 * ---	8	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 349 (C-456)(2796) 14. November 1987 & JP-A-62 119 281 (TOYO SODA MFG) 30. Mai 1987 * Zusammenfassung * ---	1,7	
A	EP-A-0 209 367 (TOYO SODA MANUF. CO.) * Seite 4, Zeile 6 - Zeile 26 * ---	1,7	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 262 (C-442)(2709) 25. August 1987 & JP-A-62 064 875 (PILOT INK CO. LTD.) 23. März 1987 * Zusammenfassung * ---	1,7	
D,A	US-A-4 622 400 (P. R. HAMMOND) * Beispiele 11-15 * ---	8	
A	DE-A-33 05 011 (VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD) * Seite 4, Zeile 4 - Zeile 27; Beispiele * --- -/--	1-4,7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6. Januar 1994	Prüfer Ketterer, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 10 6679

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	US-A-2 263 385 (O. GRIMM) * Spalte 2, Zeile 26 - Zeile 34; Beispiele * * Spalte 4, Zeile 57 - Zeile 67 * ---	1-4	
A	US-A-1 921 857 (B. ZSCHIMMER ET. AL.) * Spalte 1, Zeile 4 - Zeile 14; Beispiele 1,2 * ---	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 73, no. 6, 10. August 1970, Columbus, Ohio, US; abstract no. 26582y, L. V. LEVSHIN ET. AL. 'Effect of metachromasya during the interactions of dyes with polyanions' Seite 52 ;Spalte 1 ; * Zusammenfassung * & IZV. AKAD. NAUK SSSR Bd. 34, Nr. 3 , 1970 , MOSCOW Seiten 604 - 607 L. V. LEVSHIN ET. AL. ---	1	
A	US-A-1 967 912 (H. H. STOCKS ET. AL.) * Spalte 1, Zeile 9 - Zeile 34; Beispiel 2 * ---	1	
A	EP-A-0 130 789 (TOYO SODA MANUFACTURING CO. LTD.) * Seite 14, Zeile 2 - Zeile 15 * * Seite 12, Zeile 31 - Seite 13, Zeile 26 * -----	1-4,7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
Recherchemort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	6. Januar 1994		Ketterer, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			